第30卷 第1期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 1
2016 年 1 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2016

高温渗碳制备防静电氧化锆陶瓷*

杨现锋[1] 徐协文[1] 刘其城[1] 谢志鹏[2]

1. 长沙理工大学物理与电子科学学院 长沙 410006
2. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084

摘 要 用高温渗碳方法制备氧化锆陶瓷, 研究了渗碳温度和时间对表面电阻率和维氏硬度的影响。结果表明, 高温渗碳后在氧化锆陶瓷表面形成了改性层; 随着渗碳温度的提高和渗碳时间的延长表面电阻率下降, 维氏硬度升高。渗碳温度为1450℃、渗碳时间为3 h的氧化锆陶瓷, 其表面电阻率由10^{14} Ω/□低至10^{7} Ω/□, 维氏硬度略有升高达到14 GPa。显微结构和组成分析结果表明, 在氧化锆陶瓷表面形成了约3 μm的改性层。结果证实, C元素的浓度从表面到内部逐渐降低, 在内部主要以单质形式存在, 在表层主要以单质C及$ZrC_{0.85}$形式存在, 使其具有防静电性能。

关键词 无机非金属材料, 渗碳, 表面电阻率, 氧化锆

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2016)01-0045-06

Preparation of Anti-satic Zirconia Ceramics by Carburization at High Temperature

YANG Xianfeng[1**] XU Xiewen[1] LIU Qicheng[1] XIE Zhipeng[2]

1. College of physics and electronics science, Changsha university of science & technology, Changsha 410014, China

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, College of Materials Science, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51102024.

Manuscript received January 14, 2015; in revised form March 21, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)85258232, E-mail: yangxf05@mails. thu.edu.cn

ABSTRACT Anti-static zirconia ceramic with perfect mechanical properties was prepared by carburization treatment method. The influence of carburization temperature and time on the surface resistivity and Vickers hardness was investigated. It shows that after carburization the surface resistivity was decreased, while Vickers hardness was enhanced for the ZrO_2 ceramics. After carburization at 1450℃ for 3 h, the surface resistivity of ZrO_2 ceramic could be reduced to 10^7 Ω/□ and Vickers hardness could be enhanced slightly to 14 GPa; the surface modification layer was about 3 μm in thickness; and of which the carbon content deceased from the surface towards the inner. It was verified by XPS that carbon in the inner portion of carburization layer existed as elemental status, while on the surface layer as element C and carbide $ZrC_{0.85}$, which might facilitate the anti-static property of the ZrO_2 ceramics.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, anti-static, carburization, surface resistivity, zirconia

静电现象在自然界和人类生产生活中普遍存在, 人们也有意识的利用静电, 例如静电复印, 静电纺丝, 静电喷涂等。但是静电在很多领域确有潜在的危害, 例如在电子元器件、石油化工、纺织以及研磨粉碎等领域静电聚集极易导致元器件损毁或爆炸等严重后果。据统计, 在电子行业, 美国每年因静电危害造成的损失高达100多亿美元, 英国多达20亿英镑, 日本不合格电子器件中有45%是由静电引起。防静电材料在消除静电危害方面扮演着重要的角色, 根据中国国家防静电材料标准, 10^5 Ω/□≤表面电阻率≤10^{12} Ω/□, 10^4 Ω·cm≤体积电阻率≤10^{11} Ω·cm的材料有静电耗散的作用, 可作为防静电材料使用。

目前规模化应用的防静电材料, 主要有高分子复合材料和防静电釉。在防静电高分子复合材料中, 防静电组分主要是碳纳米管、石墨、炭黑、导电纤

* 国家自然科学基金51102024资助项目。
2015年1月14日收到初稿; 2015年3月21日收到修改稿。
本文联系人: 杨现锋
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.028

维或者导电云母粉等，例如防静电PVC(聚氯乙烯)材料，PET(聚对苯二甲酸二乙酯)材料，PC(聚碳酸酯)材料和尼龙材料等。这类防静电材料有一些的不足，包括导电相分散、均匀性难以控制、耐久性、耐高温和耐磨擦磨损性能差等[1]；防静电釉是在传统釉中添加导体或半导体氧化物颗粒、导电纤维，实现防静电功能。这类防静电材料主要用于建筑卫生等领域，如墙地砖和防静电台板等[2]。

在航空航天、高温、高频摩擦等使用环境苛刻的领域，需要兼具优异力学性能和防静电性能的材料。传统结构陶瓷材料，例如氧化铝，氧化锆、氮化硅和碳化硅等材料，有比金属更优异的耐磨损、耐腐蚀和高温稳定性。但是，这类材料在常温下都是绝缘体。另一些结构陶瓷如SiC、ZrC、TiN、ZrN等虽然具有良好的导电性能，但是价格昂贵，制备工艺也比较复杂[3-5]。

以往的研究更注重结构陶瓷材料的机械性能，对其电性能的关注甚少，对防静电先进陶瓷材料的研究更少。Nakayama曾尝试在氧化锆陶瓷中掺入40%ZnO以使氧化锆陶瓷的表面电阻率降至10^4 Ω/□，体积电阻率降至10^2 Ω•cm，但是其抗弯强度只有60 MPa[6]。樊东辉等用离子注入技术使ZrO_2陶瓷体积电阻率降低至2.14 Ω•cm，但是离子注入使陶瓷基体破坏，且其成本较高[7]。半导体TiO_2瓷的体积电阻率约为1000 Ω•cm，具有静电耗散功能，广泛应用于纺织行业，但其抗弯强度低，且其耐磨性较差[8]。杨现锋等用高温渗铁方法制备了防静电氧化锆陶瓷，但是其力学性能有一定程度的下降[9]。

在航空航天、电力、机械加工、汽车等工业领域，高温渗碳作为一项重要的工艺用于改变材料表面的耐冲击和耐磨损等性能[10]。另一方面，碳材料具有优异的导电性能。在特种陶瓷应用领域，高温渗碳尝试用于制备黑色氧化锆陶瓷，只利用其外观性能，对渗碳过程中发生的物理化学变化、渗碳过程中显微结构的变化研究甚少，也不关注其电学性能[11]。本文用高温渗碳方法，利用高温下碳元素在烧结致密的氧化锆陶瓷中的扩散制备防静电陶瓷材料，探讨陶瓷的防静电性能及其机理。

1 实验方法

片状3%(摩尔分数)Y_2O_3稳定四方多晶ZrO_2陶瓷(3Y-TZP，尺寸为23 mm×23 mm×5 mm)由实验室自制。

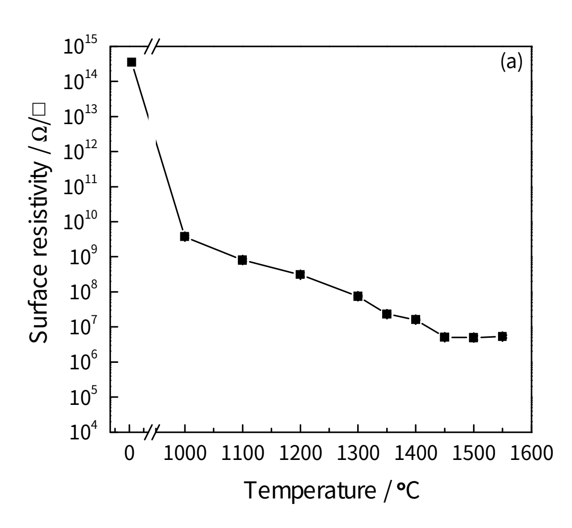
将3Y-TZP陶瓷片至于真空炉中，真空度抽至10 Pa以下后启动加热，升温速率为10℃/min。升温至800℃时通入甲烷气体，炉内压力维持在8-10 KPa。在1000℃至1550℃温度条件下渗碳3 h；在1450℃条件下分别渗碳1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h，高温渗碳后随炉冷却至室温。将渗碳后的试样在酒精中超声清洗以去除表面黏附的杂质，然后烘干。

用兆欧表(AR907A型，恒高电子)测试表面电阻，再换算成表面电阻率；用数显维氏硬度计(401MVD, Wolpert)测试3Y-TZP陶瓷表面硬度；用X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2200X, Rigaku)分析相组成；用扫描电子显微镜(JSM-6700F, JEOL)观察陶瓷断面的显微结构；将高温渗碳后的试样冲击破碎为小块，从中选取表面改性层和内部区域的陶瓷样品，用X射线光电子能谱(XPS, K-Alpha 1063)分析元素价态及化学组成。

2 结果和讨论

2.1 渗碳温度与渗碳时间对表面电阻率的影响

图1给出了渗碳温度(a)与渗碳时间(b)对表面电阻率的影响。从图1可以看出，3Y-TZP陶瓷渗碳处



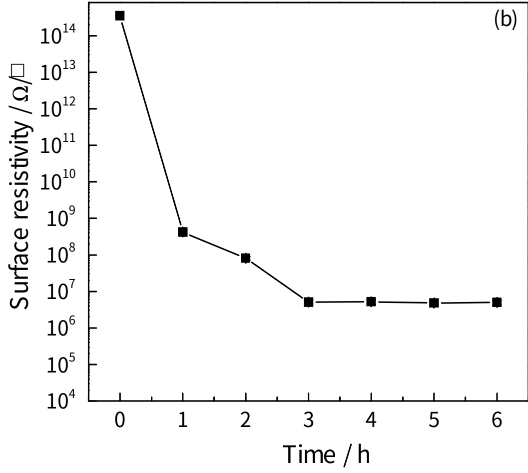


图1 渗碳温度和渗碳时间对表面电阻率的影响

Fig.1 Influence of carburization temperature (a) and time (b) on the surface resistivity

理前表面电阻率高于 10^{14} Ω/□, 渗碳处理后表面电阻均大幅度下降。由图1a可知, 当渗碳温度由1000℃升高至1300℃时表面电阻率由 10^{10} Ω/□快速下降至 10^{8} Ω/□, 随后整体变化平缓, 高于1450℃后表面电阻率降低至 10^{7} Ω/□以下。由图1b可知, 在渗碳温度1450℃, 当渗碳时间小于3 h时表面电阻率快速下降, 渗碳1 h时其表面电阻率为 10^{9} Ω/□, 渗碳3 h时其表面电阻率降低至 10^{7} Ω/□。当渗碳时间超过3 h后, 表面电阻率没有明显变化。

表面电阻率反映了材料一定厚度的表层的电性能, 而氧化锆表面电阻率的改变直接决定于渗入碳元素的量和存在方式。根据扩散传质的一般规律, 温度越高碳原子的扩散系数越大, 单位时间引入的碳元素量越多; 在固定温度条件下, 时间延长碳元素深入的深度和总量也越大[12]。在表面电阻率测试仪可以探测的厚度范围内, 当碳元素引入量达到饱和后表面电阻率将基本维持不变。这与本研究得到的结果一致。

2.2 渗碳温度与渗碳时间对硬度的影响

因渗碳对材料的表面组织结构产生影响, 强度和韧性等传统的机械性能评价指标一定程度上失去评价意义, 本文选择维氏硬度评价渗碳对材料机械性能的影响。在一定程度上, 硬度综合反映材料的弹性、塑性、强度和韧性等力学性能[13]。图2给出了渗碳温度(a)与渗碳时间(b)对硬度的影响。从图2可见, 渗碳处理前3Y-TZP陶瓷硬度为12.7 GPa, 渗碳处理后硬度呈上升趋势。由图2a可知, 在1450℃时其硬度值达到14.0 GPa。由图2b可知, 随着渗碳时间的延长, 在3 h之内维氏硬度增加较明显, 3 h以后其硬度没有明显变化。在总体上, 渗碳后3Y-TZP陶瓷的硬度均呈上升趋势。

材料的硬度取决于其组成和显微结构。图3a和3b分别给出了渗碳处理前后3Y-TZP陶瓷断面的显微结构图。可以看出, 3Y-TZP陶瓷处理前结构致密, 晶粒均匀, 晶粒尺寸为0.6–1.0 μm。处理后的陶瓷表层显微结构发生了变化, 厚度约为3 μm, 晶界变得模糊。而在陶瓷基体内部, 与处理前没有明显差异。对处理后的样品断面进行碳元素面分布分析(图3b所示方框区域), 结果如图3c所示。可以看出, C元素在样品表层含量高, 越往基体内部含量逐渐减少。图3d给出了渗碳前后试样不同区域的X射线衍射图谱。对比表明, 渗碳前主要为t-ZrO_2相, 存在少量的m-ZrO_2; 渗碳后的陶瓷表面出现了$ZrC_{0.85}$; 在靠近表面的内部区域, $ZrC_{0.85}$相不明显。在高温渗碳过程中, 在3Y-TZP陶瓷表层发生可能发生如下反应[14]:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (1)$$

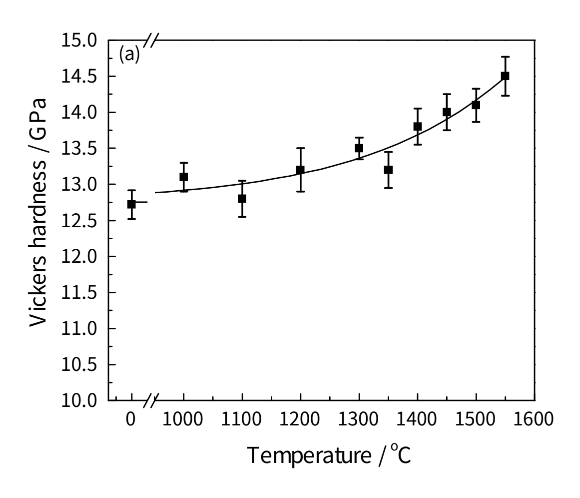
$$ZrO_2 + (3-x)C \rightarrow ZrC_{1-x} + 2CO \quad (2)$$

$$ZrC_{1-x} + xC \rightarrow ZrC \quad (3)$$

ZrC熔点高达3420℃, 硬度达到25.5 GPa, 具有可与金属相当的导电性能。在常温条件下, 其电阻率为 0.5×10^{-4} Ω·cm[15]。与ZrC相比, $ZrC_{0.85}$的电阻率和硬度有所下降, 但仍远比3Y-TZP的高。Ying Long报导$ZrC_{0.85}$维氏硬度为22.8±1.3 GPa, 可见$ZrC_{0.85}$对于降低3Y-TZP陶瓷表面电阻率、提高其硬度具有显著作用。

2.3 防静电机理分析

图4给出了3Y-TZP陶瓷处理前后XPS全谱图, 分别对应了渗碳处理前3Y-TZP断面、渗碳处理后表面改性层和渗碳处理后陶瓷材料内部三个区域。从图4可以看出, 3Y-TZP陶瓷处理前, 由于不可避免引入一些有机物或者杂质, 出现了C1s峰, 与处理后C1s峰相比, 其强度相对弱。



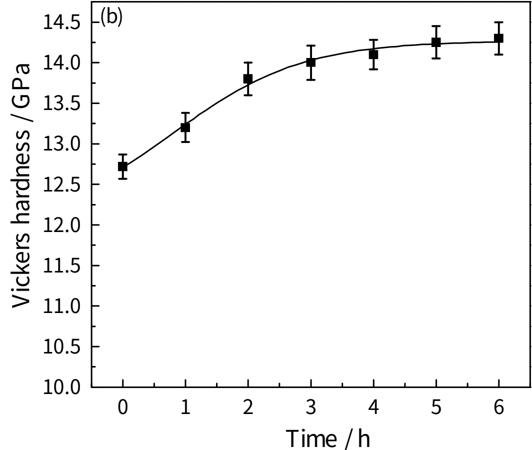


图2 渗碳温度和渗碳时间对硬度的影响

Fig.2 Influence of carburization temperature (a) and time (b) on the Vickers hardness

图5给出了3Y-TZP陶瓷处理前后C1s, O1s, Y3d, Zr3d的XPS图谱。由图5a可知, 284.8eV所对应特征峰为引入的有机物或杂质中所对应的C单质特征峰, 281.1eV对应特征峰为$ZrC_{0.85}$中Zr-C特征峰[16], 进一步证明在3Y-TZP陶瓷表层反应生成$ZrC_{0.85}$, 而在陶瓷基体内部没有生成$ZrC_{0.85}$。由图5b可知, 531.6 eV特征峰为有机物或杂质中对应O特征峰, 528.4 eV、529.8 eV特征峰对应Zr-O特征峰。3Y-TZP陶瓷在处理前后Zr-O特征峰发生偏移, 偏移值为0.4 eV, 说明引入元素C对Zr-O键有一定的影响。C在陶瓷基体中主要存在于晶界、晶格间隙和$ZrC_{0.85}$。分布在晶界的C与ZrO_2没有化学键连接, 对

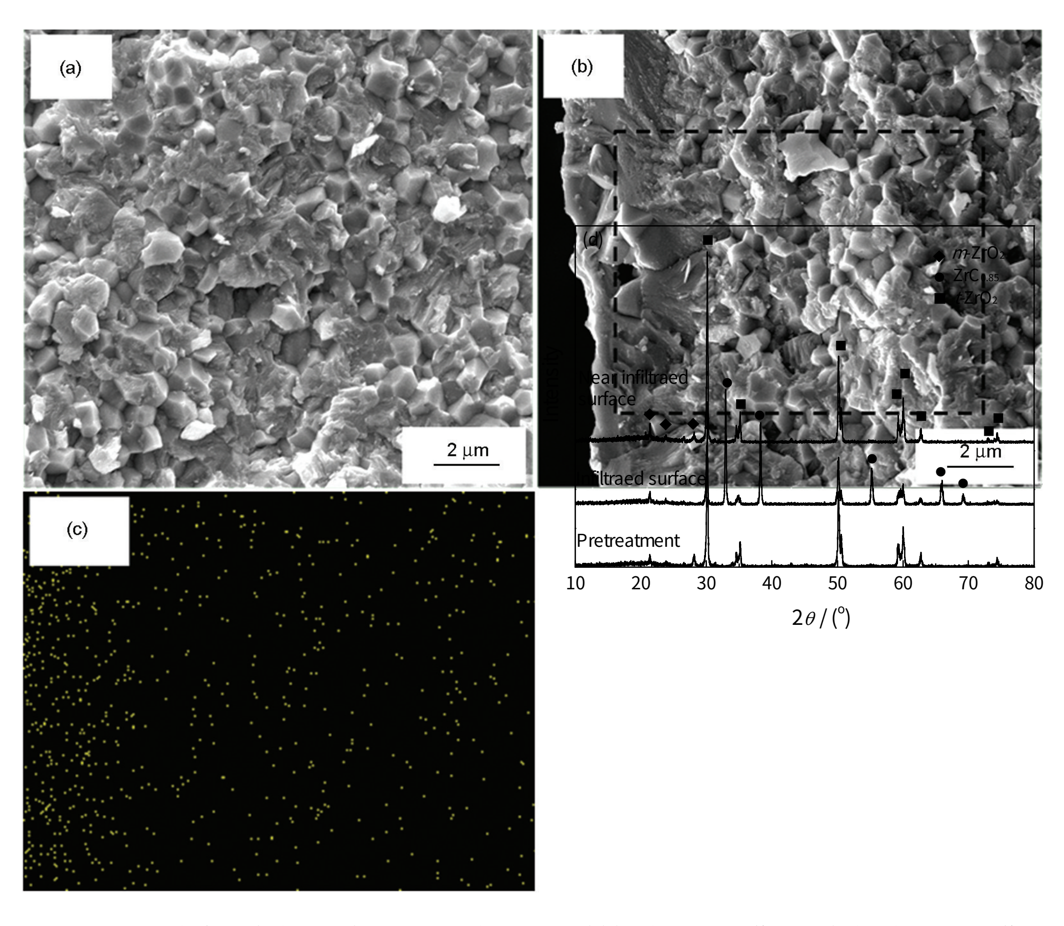


图3 3Y-TZP陶瓷渗碳前和渗碳后SEM照片, 以及渗碳样品的EDS图谱和渗碳前后的XRD图谱

Fig.3 SEM photograph of the ceramic before (a) and after (b) carburization, EDS spectrum of carburized sample (c) and XRD spectrum of the samples (d)

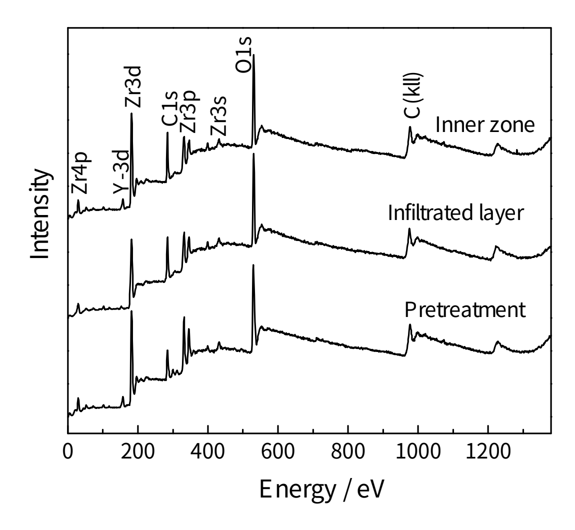


图4 3Y-TZP陶瓷处理前后的XPS全谱图

Fig.4 XPS wide spectra of 3Y-TZP ceramic before and after carburization

Zr-O键没有影响。王大宁等[14]结合理论计算与实验验证, 发现C能在ZrO_2陶瓷晶格间隙中存在, 对降低表面电阻率没有贡献。由图5c可知, 渗碳处理前3Y-TZP断面和渗碳处理后陶瓷材料内部区域对应的Y3d特征峰没有发生偏移, 渗碳处理后表面改性层区域对应的Y3d特征峰不明显。

图5d给出了3Y-TZP陶瓷处理前后Zr3d的XPS图谱。可以看出, 渗碳处理前3Y-TZP断面和渗碳处理后陶瓷材料内部区域对应的Zr3d特征峰发生偏移, 与O1s特征峰偏移对应, 说明引入元素C对Zr-O键产生影响。178.6 eV、181 eV对应Zr-O特征峰, 182.2 eV、184.6 eV对应Zr-C特征峰[14], 再次说明在3Y-TZP陶瓷表层生成$ZrC_{0.85}$。同时, Zr-O键特征峰发生非常明显偏移, 偏移值达到2.8 eV, 表明表层物

质结构产生较大变化, 这主要受产物$ZrC_{0.85}$的影响。

综合以上分析, 防静电3Y-TZP陶瓷中C在表层主要以单质C及$ZrC_{0.85}$形式存在, 在其内部主要以C单质形式存在, 在3Y-TZP陶瓷晶格间隙中可能有单质碳存在。碳在陶瓷内部没有与氧化锆反应生成ZrC_{1-x}的主要原因, 可能是这一反应产生了一定的体积变化, 而烧结致密的氧化锆内部细小的晶粒相互约束, 抑制了ZrC_{1-x}的生成; 而在陶瓷体的表面约束弱, 使这一反应能够发生。

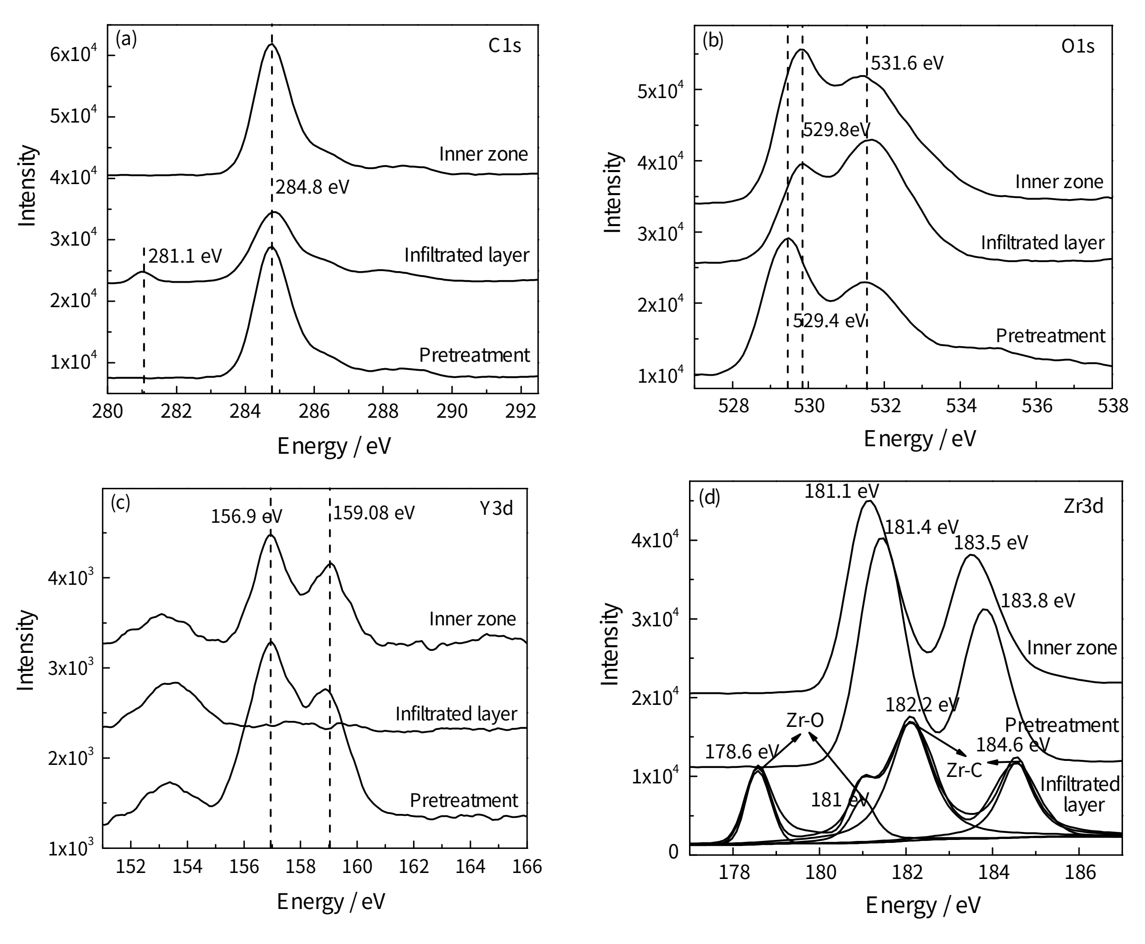


图5 3Y-TZP陶瓷处理前后C1s, O1s, Y3d, Zr3d XPS图谱

Fig.5 XPS spectra of C1s, O1s, Y3d and Zr3d before and after carburization

3 结 论

1. 采用高温渗碳方法可制备兼具优异力学性能的防静电3Y-TZP陶瓷。在渗碳温度1450℃、渗碳时间达到3 h时3Y-TZP表面电阻率低至10^7 Ω/□, 维氏硬度略有升高达到14.0 GPa。

2. 在3Y-TZP陶瓷表面形成了约3 μm的表面改性层, 表明碳元素的浓度从表面到内部逐渐降低。C元素在内部主要以单质形式存在, 在表层主要以单质C及$ZrC_{0.85}$形式存在, 使其具有防静电性能。

参 考 文 献

1 S. Z. Liu, W. Q. Yang, J. X. Lei, C. L. Zhou, Properties of nanoparticles filled soft poly (vinyl chloride) composites including antistatic plasticizer, Journal of Applied Polymer Science, **127**(4), 3221(2013)

2 C. Fontanesi, C. Leonelli, T. Manfredini, Characterisation of the surface conductivity of glassy materials by means of impedance spectroscopy measurements, Journal of the European Ceramic Society, **18**(11), 1593(1998)

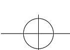
3 H. Q. Liang, X. M. Yao, H. Deng, H. Zhang, X. J. Liu, Z. R. Huang, High electrical resistivity of spark plasma sintered SiC ceramics with Al_2O_3 and Er_2O_3 as sintering additives, Journal of the European Ceramic Society, **35**(1), 399(2015)

4 E. Zschippang, H. Klemm, M. Herrmann, K. Sempf, U. Guth, A. Michaelis, Electrical resistivity of silicon nitride- silicon carbide based ternary composites, Journal of the European Ceramic Society, **32**(1), 157(2012)

5 T. Q. Zhang, Y. J. Wang, Y. Zhou, G. M. Song, Electrical resistivity of silicon nitride – silicon carbide based ternary composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **28**(4), 498(2010)

6 N. Susumu, K. Shinichi, M. Yasuo, S. Toshihisa, Effect of ZnO additon on the electrical resistance of 2.6 mol%-Y2O3 stabilized zirconia ceramic, Journal of Materials Science, **41**(5), 1631(2006)

7 D. H. Fan, Z. L. Xu, S. P. Li, Investigations of Iron Implanted in



Zirconia, Journal of Nanjing University (Natural Science), **39**(1), 76 (2003)

8 S. Marinel, D. H. Choi, R. Heuguet, D. Agrawal, M. Lanagan, Broadband dielectric characterization of TiO_2 ceramics sintered through microwave and conventional processes, Ceramic International, **39**(1), 39(2013)

9 LI Yong, XIE Xiewen, YANG Xiangfeng, XIE Zhipeng, Preparation of antistatic ceramics employing Fe-infiltration in sintered zirconia body, Journal of Inorganic Materials, **29**(10), 1099(2014)
(李 勇, 徐协文, 杨现锋, 谢志鹏, Fe高温浸渗法制备防静电3Y-TZP陶瓷及其性能研究, 无机材料学报, **29**(10), 1099(2014))

10 MA Li, WANG Maoqiu, SHI Jie, HUI Weijun, DONG Han, Rolling contact fatigue of microalloying case carburized gear steels, Chinese Journal of Materials Research, **23**(3), 251(2009)
(马 莉, 王毛球, 时 捷, 惠卫军, 董 瀚, 微合金化渗碳齿轮钢的接触疲劳性能, 材料研究学报, **23**(3), 251(2009))

11 WANG Daning, LIANG Kaiming, WAN Junlin, Carbon-containing zirconia ceramics, Journal of the Chinese Ceramic Society, **26**(2), 230(1998)
(王大宁, 梁开明, 万菊林., 含碳的氧化锆陶瓷, 硅酸盐学报, **26**(2), 230(1998))

12 JIANG Yao, HE Yuehui, TANG Yiwu, LI Zhi, HUANG Boyun, Behavior and mechanism of TiAl based alloy surface carburization, Chinese Journal of Materials Research, **19**(2), 139(2005)
(江 垚, 贺跃辉, 汤义武, 李 智, 黄伯云, TiAl基合金的表面渗碳行为及其机理, 材料研究学报, **19**(2), 139(2005))

13 P. Zhang, S. X. Li, Z. F. Zhang, General relationship between strength and hardness, Materials Science and Engineering A, **529**(25), 62(2011)

14 X. G. Wang, W. M. Guo, Y. M. Kan, G. J. Zhang, Densification behavior and properties of hot-pressed ZrC ceramics with Zr and graphite additives, Journal of the European Ceramic Society, **31**(6), 1103(2011)

15 Y. Long, A. Javed, J. Chen, Phase composition, microstructure and mechanical properties of ZrC coatings produced by chemical vapor deposition, Ceramics International, **40**(1), 707(2014)

16 A. M. Chu, M. L. Qin, Rafi-ud-din, L. Zhang, H. F. Lu, B. R. Jia, X. H. Qu, Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **36**(1), 204(2013)

